

PAT-NO: JP380152408A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60152408 A

TITLE: HAIR DYE COMPOSITION

PUBN-DATE: August 10, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
KOBAYASHI, SHINICHI  
TAWARA, YOSUKE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
KK YANAGIYA HONTEN N/A

APPL-NO: JP59005740

APPL-DATE: January 18, 1984

INT-CL (IPC): A61K007/13

US-CL-CURRENT: 8/406

ABSTRACT:

PURPOSE: The titled composition having improved dyeability to the hair, not damaging the hair, providing dyed color tone not easily decolorized by hair washing, etc., comprising water-soluble dye showing dyeing properties in an acidic aqueous bath and a specific hair dye promotor such as resorcin, etc.

CONSTITUTION: A hair dye obtained by dissolving water soluble dye selected from acid dye, basic dye, metal-containing dye, and reactive dye in an acidic aqueous solution is blended with a compound selected from resorcin, pyrocatechol, hydroquinone, pyragallol, salicylic acid, gallic acid, and 1,3-hydroxy-2-propanone (including its dimer) as a hair dye promotor, and adjusted to 1.0&sim;4.5pH to give a composition. The composition comprises 0.01&sim;3.0wt%, especially 0.02&sim;2.0wt% dye, and 0.01&sim;25wt%, especially 0.05&sim;20wt% hair dye promotor. Addition of 8&sim;30wt%, especially 3&sim;25wt% organic solvent (e.g., isopropyl alcohol, butyl Cellosolve) to the composition extremely improves adsorption properties of dye.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-152408

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)8月10日

A 61 K 7/13

8115-4C

審査請求 有 発明の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 染毛剤組成物

⑯ 特 願 昭59-5740

⑰ 出 願 昭59(1984)1月18日

⑱ 発 明 者 小 林 慎 一 小田原市新屋144

⑲ 発 明 者 田 原 陽 介 神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘3-25-9

⑳ 出 願 人 株式会社柳屋本店 小田原市鴨宮1068番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中谷 守也

明 細 書

1. 発明の名称

染毛剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 染料含有酸性水性染毛剤組成物において、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、サルタル酸、没食子酸及び1,3-ヒドロキシ-2-プロパノン(そのダイマーも含む)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の染毛促進剤を含有せしめ、PHを1.0~4.5に調整したことを特徴とする染毛剤組成物。

(2) 染料含有酸性水性染毛剤組成物において、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、サルタル酸、没食子酸及び1,3-ヒドロキシ-2-プロパノン(そのダイマーも含む)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の染毛促進剤と有機溶剤とを含有せしめ、PHを1.0~4.5に調整したことを特徴とする染毛剤組成物。

3) 有機溶剤がイソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、第三ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフルフリルアルコール及びベンジルアルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種のアルコールである特許請求の範囲第2項記載の染毛剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は人間及び動物の毛髪の色(染毛)に使用される染料含有酸性水性染毛剤組成物に関する。特に、毛髪に対する染着性に優れ、毛髪を損傷せず、かつ染着した染毛の色調が洗髪等によつて容易に脱色(退色)しない、すなわち耐洗淨堅牢性に優れた染毛が容易に得られる一剤式の染料含有酸性水性染毛剤組成物に関する。

染毛剤には従来、種々のものが知られていた。たとえば(1)ヘンナ、カミレツ等の植物性染料を用いたもの、(2)石炭酸ビスマス、

タンニン酸鉄等の有機金属塩類を用いたもの、(3) 酸化染料を用いたもの、(4) 銅、アルミニウム、鉄等の塩類を用いたもの、(5) 酸性染料、塩基性染料、含金属染料、媒染染料、又は直接染料等の染料を用いたもの等が既に知られていた。

しかし、(1) 及び (2) の染毛剤は染毛色調が充分でなく、(3) の染毛剤は、過酸化剤(過酸化水素等)を併用する二剤式(又は三剤式)のものであつて、使用操作(染毛操作)が面倒であるし、(4) 及び (5) の染毛剤は使用操作が簡単で、かつ種々の色調の染毛が容易に得られるが、一般に染着性に劣り、かつ洗髪等によつて染毛色調が容易に退色される欠点があつた。殊に、(3) の染毛剤は、上記のように使用操作が面倒であるにかかわらず、種々の色調の染毛が容易に得られ、染着性も充分であることからして、一般に最も普通に使用されているが、この染毛剤は周知のように、皮膚障害を起したり、或いは人体内へ

の毒性乃至はアレルギー性等の障害を与えるという重大な欠点があつた。

本発明者等は、使用操作が簡単で、種々の色調の染毛が容易に得られ、染着性に優れ、染着した染毛の色調が洗髪等によつて容易に脱色されず、しかも人体に対する悪影響の少ない染毛剤を得るために種々研究を重ねた。その結果、種々の水溶性染料を酸性水性液に溶解してなる公知の染毛剤において、これに特定の化合物を染毛促進剤として含有せしめれば染着性を著しく向上できるばかりでなく、染毛の色調の耐洗淨堅牢性をも向上できることを見出し、本発明に到達したものである。

第一の本発明の染毛剤組成物は、染料含有酸性水性染毛剤組成物において、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、サルテル酸、没食子酸及び1,3-ヒドロキシ-2-プロパノン(そのダイマーも含む)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の染毛促進剤を含有せしめ、PHを1.0

〜4.5に調整したことを特徴とするものである。

第二の本発明の染毛剤組成物は、染料含有酸性水性染毛剤組成物において、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、サルテル酸、没食子酸及び1,3-ヒドロキシ-2-プロパノン(そのダイマーも含む)よりなる群から選ばれた少なくとも1種の染毛促進剤と有機溶剤とを含有せしめ、PHを1.0〜4.5に調整したことを特徴とするものである。

本発明の染毛剤組成物における染料は、従来の染料含有酸性水性染毛剤において使用されるような酸性水性液において染毛性を示す水溶性の染料であり、かかる染料としては酸性染料に属するもの、塩基性染料に属するもの、含金属染料に属するもの及び反応性染料に属するもの等があげられる。

本発明の染毛剤組成物において使用するに適するかかる染料の具体例をあげれば、昭和

41年8月に厚生省令として告示された「医薬品等に関する使用することができる染料色素を定める省令」(以下、「厚生省令」という。)により定められた染料色素の黒色401号(以下、これを「法定色素黒色401号」という。以下、同省令で定める染料色素はこれに準ずる。)、同赤色2号、同赤色3号、同赤色102号、同赤色104-(1)号、同赤色105-(1)号、同赤色106号、同赤色201号、同赤色227号、同赤色401号、同赤色504号、同赤色230-(1)号、同黄色4号、同黄色5号、同黄色203号、同黄色402号、同黄色403-(1)号、同黄色406号、同黄色407号、同だいだい色205号、同だいだい色402号、同青色1号、同青色2号、同青色205号、同青色203号、同紫色401号、同緑色402号、同緑色3号、同緑色201号、同緑色401号(以上は酸性染料)、同赤色213号(塩基性染料)、ラナファースト・ブラックBGL

、同・グレイBL、同・ブラウンGR、同・ブリリアントブルーBS、同・レッド2GL、同・イエローGL（以上は三井東洋化学社商品名）（以上は1:2型金属錯塩染料）、レマゾール・ブリルブルーR、同・イエローGR、同・ブリルレッドBB（以上はヘキスト社商品名）、セルマゾール・ブリリアントブルーR、同・ブラックB（以上は三井東洋化学社商品名）、スミフイックススプラ・ブリリアントレッドGF、同・スカーレット2GF、同・ネイビブルー2GF、同・ブラウン3BRF、同・イエロー3RF（以上は住友化学社商品名）（以上は反応性染料）等があげられる。

本発明の染毛剤組成物におけるこれらの染料は、その1種類のみを含有せしめてもよいし、2種以上を適宜に併用して含有せしめることも可能である。その染料の含有量は、染毛剤及び染料の種類等によつても異なるが、染毛剤組成物に対して、通常0.01〜3.0重

量%、好ましくは0.2〜2.0重量%である。

本発明の染毛剤組成物に含有せしめる染毛促進剤は、レゾルシン、ピロカテコール、ハイドロキノン、ピロガロール、サルチル酸、没食子酸及び1,3-ヒドロキシ-2-プロパノン（そのダイマーも含む）よりなる群から選ばれる化合物であり、これらの染毛促進剤は1種類を含有せしめてもよいし、2種以上を併用して含有せしめることも可能である。

本発明における染毛促進剤の含有量は、染毛剤組成物に対して、通常0.01〜2.5重量%、好ましくは0.05〜2.0重量%である。

本発明の染毛剤組成物は、染毛促進剤が含有されているために、それが含有されないものと比べて毛髪に対する染料の染着性が著しく優れているし、また得られる染毛色調は耐洗浄堅牢性にも優れている。染着性及び耐洗浄堅牢性の向上に対して本発明の染毛促進剤がかかる優れた作用効果を発揮する理由は必

ずしも明らかでないが、推測によれば、その染毛促進剤が比較的低分子量の化合物であつて、毛髪内に容易に浸透して毛髪に固定され、その固定された染毛促進剤が毛髪と染料の結合を媒介するのではないかと考えられる。

本発明の染毛剤組成物は、第一発明及び第二発明とも、そのPHを1.0〜4.5、好ましくは1.0〜3.5に調整する。これは、かかる酸性領域において最も優れた染着性を示すからである。そして、そのPHの調整には種々の有機酸及び無機酸を使用することができる。たとえばクエン酸、酒石酸、檸檬酸、乳酸、リンゴ酸、リン酸等が使用される。

第一の本発明の染毛剤組成物には、以上述べた染料、染毛促進剤及びPH調整用の酸及び水が必須成分として含有せしめられる。また、第二の本発明の染毛剤組成物には、第一の本発明の必須成分と同一の成分が必須成分として含有せしめられるほか、さらに有機溶剤が必須成分として含有せしめられる。

第二の本発明の染毛剤組成物に必須成分として含有せしめられる有機溶剤としては、たとえばイソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコール、第三ブチルアルコール、n-ブチルアルコール等の脂肪族低級一価アルコール、ベンジルアルコール等の芳香族一価アルコール、ブチルセロソルブ、テトラヒドロフルフリルアルコール等があげられる。これらの有機溶剤は1種類を用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。有機溶剤は染毛促進剤と協同作用をして毛髪に対する染料の染着性をより一層向上させることができる。したがつて、第二の本発明の染毛剤組成物は第一の本発明の染毛剤組成物と比べて毛髪に対する染着性がさらに一層優れており、かつ染着した染毛の耐洗浄堅牢性にも優れている。有機溶剤の含有量は、染毛剤組成物に対して通常30重量%以下、好ましくは3〜25重量%である。

本発明の染毛剤組成物は、その用途や商品

形態等に応じて種々の剤型のものであるとすることができる。たとえば、用油や販売上の要求等に応じて、ミルク状、ローション状、クリーム状、ペースト状又はゲル状等の任意の剤型にすることができる。そして、かかる種々の剤型のものにするために、本発明の染毛剤組成物には、上記の各必須成分のほか、必要に応じて乳化剤、湿潤剤、増粘剤及び油性基剤等を含ませしめることができる。

その乳化剤としては、たとえばソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（たとえば20モル付加物）、ポリオキシエチレンステアレート（2〜55モル付加物）、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（2〜20モル付加物）、ポリオキシエチレンセチルエーテル（2〜40モル付加物）、グリセリンモノステアレート、トリ라우リルテトラグリコールエーテルフオスフェート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット（30〜60

モル付加物）等があげられる。

その湿潤剤としては、たとえばプロピレングリコール、1,3-ブタレングリコール、グリセリン、ソルビトール、ポリエチレングリコール等があげられる。

その増粘剤としては、天然及び合成高分子物質、たとえばナトリウムカルボキシメチルセルロース、アルギン酸、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等があげられる。

さらに、その油性基剤としては、たとえば流動パラフィン、オリーブ油、イソプロピルミリステート、ワセリン、ラノリン、パラフィンワックス、セタノール、ステアリン酸、密蝋等があげられる。

本発明の染毛剤組成物は（第一発明及び第二発明の組成物とも）、従来一般に使用されている酸化染料を用いた染毛剤、すなわち過酸化水素等の過酸化物を併用する染毛剤と異なり、人体に対する毒性等の障害が少ないし、

毛髪を損傷するおそれもない。また、一剤式のものであるから染毛操作が簡単であり、容易に均一な色調に染毛することができる。

また、第一の本発明の染毛剤組成物は、特定の染毛促進剤が含有されているから、それを含むしない従来品と比べて毛髪に対する染着性に優れていて、同一の染料濃度ではより濃い色調の染毛が得られるし、その染毛色調は洗浄（洗髪）によつても脱色することが少ない（すなわち耐洗浄堅牢性に優れている）。

また、第二の本発明の染毛剤組成物は、染毛促進剤と有機溶剤との協同作用によつて、特段に優れた染着性を発揮することができ、かつ得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れている。

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳述する。これらの実施例は例示であり、本発明はこれらの実施例によりなんら制限されるものでない。

#### 実施例1

##### 組成割合

法定色紫紫色401号 <sup>※1</sup>	0.5g
レゾルシン	5.0g
クエン酸	0.5g
グリセリン	30.0g
ヒドロキシエチルセルロース	0.5g
イオン交換樹脂精製水	63.5g
合計	100g

※1・・・ノ-ヒドロキシ-4-(オルト-スルホ-パラ-トルイノ)-アアントラキノンのモノナトリウム塩（酸性染料）

##### 調製方法

グリセリン及びイオン交換樹脂精製水の一部にレゾルシン、法定色紫紫色401号、クエン酸を加温溶解し、別に残りのイオン交換樹脂精製水に分散したヒドロキシエチルセルロース液と合し、攪拌混合する。BH28の粘稠液状の染毛剤組成物を得た。

この染毛剤組成物は、山羊白毛を紫色に染色することができた。なお、この染毛剤組成物の組成割合及び染毛性は表ノに示すとおりであつた。

実施例2〜7

比較例ノ

下記の表ノに示す組成割合を用い、実施例ノの調製方法に準じて実施例2〜7及び比較例ノの各染毛剤組成物を調製した。

得られた各染毛剤組成物について、山羊白毛を染毛したときの染着性、及び染毛色調の対洗淨脱色性の試験をし、評価した。その結果は表ノに示すとおりであつた。



表

		比較例 ノ	実施例 ノ	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
染毛剤の組成割合 (重量%)	法定色紫紫色40ノ号	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	レゾルシン		5						
	ピロカタコール			5					
	ハイドロキノン				5				
	ピロガロール					5			
	サルチル酸						5		
	1,3ジヒドロキシ-2-プロパノン							5	
	没食子酸								5
	グリセリン	30	30	30	30	30	30	30	30
	ヒドロキシエチルセルローズ	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	クエン酸	1	1	1	1	1	1	1	1
染毛性	イオン交換樹脂精製水	68	63	63	63	63	63	63	63
	組成物のPH	2.6	2.8	2.7	2.7	2.8	2.45	2.75	2.67
	染着性評価結果 表1	3	5	4	5	4	4	4	4
染毛性	対洗淨脱色性評価結果 表2	1	2	2	2	2	2	2	2

表 / の註 :

■ 1... 染着性試験方法及び評価

山羊白毛 / 5g を染毛剤組成物 3g に浸漬し攪拌してから 40℃ で 1 時間放置して取出し、市販のシャンプー（株式会社資生堂製バスガンシャンプー）の 10% 水溶液中に浸漬し、1 分間手でもみ洗いし、更に充分水洗してから乾燥した。

得られた染毛について目で染着度を調べ、下記の基準にしたがって評価した。

- 1... わずかに淡い紫色に染まっている
- 2... 淡い紫色に染まっている
- 3... 紫色に染まっている
- 4... やや濃い紫色に染まっている
- 5... かなり濃い紫色に染まっている

■ 2... 対洗浄堅牢性試験方法及び評価

染毛毛 / 5g を市販のシャンプー（株式会社資生堂製バスガンシャンプー）の 10% 水溶液に浸漬し、30℃、30 分保持したのち、充分に水洗して乾燥した。

#### 実施例 9

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例 1 の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物の PH は 2.5 ~ 2.8 であった。

この染毛剤組成物は山羊白毛を紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

法定色素紫色 40 / 号	0.5 g
レゾルシン	5.0 g
グリセリン	3.0.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
リン酸	1.0 g
イオン交換樹脂精製水	6.3.0 g
合計	10.0.0 g

#### 実施例 10

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例 1 の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物の PH は 4.5 ~ 4.8

得られた染毛について目で染着度を調べ、下記の基準にしたがって評価した。

- 1... わずかに淡い紫色に染まっている
- 2... 淡い紫色に染まっている
- 3... 紫色に染まっている

#### 実施例 8

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例 1 の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物の PH は 2 / ~ 2.4 であった。

この染毛剤組成物は山羊白毛を紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

法定色素紫色 40 / 号	0.5 g
レゾルシン	5.0 g
グリセリン	3.0.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
リン酸	0.5 g
イオン交換樹脂精製水	6.3.5 g
合計	10.0.0 g

であった。

この染毛剤組成物は山羊白毛を紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

法定色素紫色 40 / 号	0.5 g
レゾルシン	5.0 g
グリセリン	3.0.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
クエン酸	0.4 g
クエン酸ソーダ	0.6 g
イオン交換樹脂精製水	6.3.0 g
合計	10.0.0 g

#### 実施例 11

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例 1 の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物の PH は 1.8 ~ 2 / であった。

この染毛剤組成物は山羊白毛を紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄

堅牢性に優れていた。

## 組成割合

法定色素紫色401号	0.5 g
レゾルシン	5.0 g
グリセリン	3.0.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
リン酸	1.0 g
イオン交換樹脂精製水	6.3.0 g
合計	10.0.0 g

## 実施例12

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例1の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物のPHは1.5~1.8であつた。

この染毛剤組成物は山羊白毛を紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗淨堅牢性に優れていた。

## 組成割合

法定色素紫色401号	0.5 g
レゾルシン	5.0 g

イオン交換樹脂精製水 6.3.0 g

合計 10.0.0 g

※1...4-パラ-スルホフェニルアゾ-  
1-ナフトールのモノナトリウム  
塩(酸性染料)

## 実施例14

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例1の方法に準じてペースト状の染毛剤組成物を調製した。その組成物のPHは2.6~2.9であつた。

この染毛剤組成物は山羊白毛を青色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗淨堅牢性に優れていた。

## 組成割合

法定色素黒色401号 <sup>※1</sup>	0.5 g
レゾルシン	5.0 g
クエン酸	1.0 g
グリセリン	3.0.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	1.5 g
イオン交換樹脂精製水	6.2.0 g
合計	10.0.0 g

グリセリン	3.0.0 g
シユウ酸	2.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
イオン交換樹脂精製水	6.2.0 g
合計	10.0.0 g

## 実施例13

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例1の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物のPHは2.6~2.9であつた。

この染毛剤組成物は山羊白毛をかつ色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗淨堅牢性に優れていた。

## 組成割合

法定色素紫色401号	0.3 g
法定色素だいだい色402号 <sup>※1</sup>	0.2 g
レゾルシン	5.0 g
クエン酸	1.0 g
グリセリン	3.0.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g

※1...8-アミノ-7-パラ-ニトロフェニルアゾ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸のジナトリウム塩(酸性染料)

## 実施例15

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例1の方法に準じて粘稠液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物のPHは2.7~3.0であつた。

この染毛剤組成物は山羊白毛を赤色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗淨堅牢性に優れていた。

## 組成割合

反応性染料(レマゾールレ ッドBB) <sup>※1</sup>	0.5 g
レゾルシン	5.0 g
クエン酸	1.0 g
グリセリン	3.0.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
イオン交換樹脂精製水	6.3.0 g
合計	10.0.0 g



※ / ... ビニールスルホン型の反応基をもつ反応性染料(ヘヤスト社商品名)

#### 実施例 / 6

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例 / の方法に じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物の PH は 2.6 ~ 2.9 であつた。

この染毛剤組成物は山羊白毛を黒色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

1 : 2 型含金属染料(ラナファース ブラック BGL) ※1	0.5 g
レゾルシン	5.0 g
クエン酸	1.0 g
グリセリン	3.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
イオン交換樹脂精製水	63.0 g
合計	100.0 g

※ / ... / : 2 型金属錯塩染料(三井東圧化学社商品名)

を調製した。その組成物の PH は 4.4 ~ 4.7 であつた。

この染毛剤組成物は、実施例 / 8 の染毛条件にて山羊白毛を黒紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

法定色素紫色 40 / 号	0.02 g
レゾルシン	0.05 g
クエン酸	0.04 g
グリセリン	3.00 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.50 g
イオン交換樹脂精製水	69.39 g
合計	100.00 g

#### 実施例 / 9

下記に示す組成割合の配合を用い、実施例 / の方法に じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物の PH は 3.6 ~ 3.9 であつた。

この染毛剤組成物は、実施例 / 8 の染毛条

#### 実施例 / 7

下記に示す組成割合の配合を用い、実施例 / の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物の PH は 4.8 ~ 5.0 であつた。

この染毛剤組成物は山羊白毛を 40℃ にて 24 時間染毛するとき、山羊白毛を黒紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

法定色素紫色 40 / 号	0.01 g
レゾルシン	0.02 g
クエン酸	0.02 g
グリセリン	3.00 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.50 g
イオン交換樹脂精製水	69.45 g
合計	100.00 g

#### 実施例 / 8

下記に示す組成割合の配合を用い、実施例 / の方法に準じて粘稠な液状の染毛剤組成物

件にて山羊白毛を黒紫色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

法定色素紫色 40 / 号	0.05 g
レゾルシン	0.10 g
クエン酸	0.10 g
グリセリン	3.00 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.50 g
イオン交換樹脂精製水	69.25 g
合計	100.00 g

#### 実施例 20

#### 組成割合

法定色素紫色 40 / 号	0.5 g
レゾルシン	2.0 g
1.3-ブチレングリコール	2.0 g
クエン酸	1.0 g
ヒドロキシエチルセルローズ	0.5 g
イオン交換樹脂精製水	58.0 g
合計	100.0 g

## 調製方法

1,3-ブタレングリコールに法定色素紫色401号、レゾルシン、クエン酸を加温溶解し、別に調製したヒドロキシエチルセルローズの1%イオン交換樹脂精製水分散液と合し、攪拌混合する。残りの精製水を加えて均一に混合して粘稠な液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物のPHは2.6~2.9であつた。

この染毛剤組成物は、山羊白毛を濃紫色に染色することができ、得られた染毛色調は耐洗淨率性に優れていた。

## 実施例21

## 組成割合

法定色素黒色401号	0.6g
法定色素紫色401号	0.4g
イソプロピルアルコール	1.0g
n-ブチルアルコール	5.0g
ベンジルアルコール	10.0g
ピロカタコール	0.05g
ヒドロキシエチルセルローズ	1.0g

401号を加え、さらに修酸を加えてよく攪拌混合してPH1.4~1.6の粘稠な液状の染毛剤組成物とした。

この染毛剤組成物は、山羊白毛を容易に暗青色に染毛することができた。

## 実施例22~30

## 比較例2~4

下記の表2に示す組成割合を用い、実施例21の調製方法に準じて、実施例22~30、及び比較例2~4の各染毛剤組成物を調製した。

得られた各染毛剤組成物について、山羊白毛を染毛したときの染着性、及び得られた染毛色調の耐洗淨率性の試験をし、評価した。その試験の評価結果は表2に示すとおりであつた。

1,3-ブタレングリコール	5.0g
グリセリン	15.0g
ポリオキシエチレングリコール	
セチルアルコールエーテル(15モル付加物)	1.0g
修酸	1.0g
イオン交換樹脂精製水	59.95g
合計	100.0g

## 調製方法：

まず、イオン交換樹脂精製水にヒドロキシエチルセルローズ、グリセリン、1,3-ブタレングリコール、ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(15モル付加物)を加温溶解させた。また別に、ベンジルアルコール、n-ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、及びピロカタコールを混合し、加温溶解させた。次いで、前者の溶液を攪拌しながら、これに後者の溶液を徐々に加えて乳状粘稠液を得た。この乳状粘稠液に法定色素黒色401号、法定色素紫色



表 2

		比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0
染毛剤 の組成 割合 (重量%)	法定色素黒色401号	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	イソプロピルアルコール	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	n-ブチルアルコール	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ベンジルアルコール	—	—	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	レゾルシン	—	—	—	5	10	20	—	—	—	—	—	—
	ピロカチコール	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—
	没食子酸	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—
	ハイドロキノン	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—
	1,3-ヒドロキシ-2-プロパノン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
	ピロガロール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—
	サルチル酸	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10
	ヒドロキシエチルセルロース	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	グリセリン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
染毛性	ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(15モル付加物)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	クエン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	イオン交換樹脂精製水	6.5	6.5	6.5	59.5	54.5	44.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
	組成物の PH	2.49	2.40	2.30	2.45	2.40	2.40	2.45	2.40	2.40	2.50	2.45	2.35
	染着性評価結果 <sup>※1</sup>	1	2	2.5	4	4.5	3.5	5	5	4.5	4	3.5	3
染毛性	対洗浄堅牢性評価結果 <sup>※2</sup>	0.5	1	1	1.5	1.5	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1

表 2 の注

※1・・・染着性試験方法及び評価

山羊白毛1.5gを染毛剤組成物3gに浸漬し攪拌してから20℃で30分間放置して取り出し、市販のシャンプー（株式会社資生堂製バスガンシャンプー）の10%水溶液中に浸漬し、1分間手でもみ洗いし、さらに充分水洗してから乾燥した。

得られた染毛について目で染着度を調べ、下記の基準にしたがって評価した。

1・・・少し青色に染まっている。

2・・・淡い青色に染まっている。

3・・・青色に染まっている。

4・・・暗青色に染まっている。

5・・・濃い暗青色に染まっている。

※2・・・対洗浄堅牢性試験方法及び評価

染着毛1.5gを市販のシャンプー（株式会社資生堂製バスガンシャンプー）1.25gを37.5gの水に溶かした水溶

液中に浸漬し、50℃、1時間保持したのち、充分に水洗してから乾燥した。

得られた染毛について目で染着度を調べ、※1の基準にしたがって評価した。

#### 実施例 3 /

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例2の方法に準じて粘稠な乳液状の染毛剤組成物を調製した。その組成物のPHは1.6～1.9であつた。

この染毛剤組成物は山羊白毛を濃紫赤色に染毛することができ、得られた染毛色調は耐洗浄堅牢性に優れていた。

#### 組成割合

法定色素赤色106号 <sup>※1</sup>	1.0g
ベンジルアルコール	10.0g
n-ブチルアルコール	3.0g
イソプロピルアルコール	2.0g
1,3-ジヒドロキシ-2-プロパノン	10.0g
ヒドロキシエチルセルロース	1.0g
1,3-ブタレングリコール	5.0g
グリセリン	10.0g
ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(15モル付加物)	1.5g

リン酸	1.0 g
イオン交換樹脂精製水	55.5 g
合計	100.0 g
■ 1000g (4'-スルホ-2'-スルホニウムフェニル)-6-ジエチルアミノ-3-(N,N-ジエチルイミノ)-3-イソキサントンのモノナトリウム塩(酸性染料)	

## 実施例32

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH2.3~2.6の粘稠な乳液状の染毛剤組成物を調整した。得られた染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性に優れた赤紫色に染毛することができた。

## 組成割合

法定色素黒色401号	0.5 g
法定色素赤色106号	0.5 g
ベンジルアルコール	10.0 g
n-ブチルアルコール	5.0 g
没食子酸	4.25 g

ヒドロキシエチルセルロース	1.5 g
1,3-ブチレングリコール	10.0 g
ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(15モル付加物)	1.0 g
修液	2.0 g
イオン交換樹脂精製水	69.5 g
合計	100.0 g

## 実施例34

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH1.0~1.2の半透明ペースト状の染毛剤組成物を調整した。得られた染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性に優れた橙黄色に染毛することができた。

## 組成割合

法定色素黄色5号	1.0 g
n-ブチルアルコール	5.0 g
レゾルシン	20.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.5 g
グリセリン	30.0 g

ヒドロキシエチルセルロース	1.5 g
1,3-ブチレングリコール	5.0 g
グリセリン	15.0 g
ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(15モル付加物)	1.5 g
クエン酸	2.5 g
イオン交換樹脂精製水	54.25 g
合計	100.0 g

## 実施例33

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH1.2~1.4の粘稠な乳液状の染毛剤組成物を調整した。得られた染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性に優れた緑褐色に染毛することができた。

## 組成割合

法定色素黒色401号	0.5 g
法定色素橙色402号	0.5 g
ベンジルアルコール	6.0 g
n-ブチルアルコール	4.0 g
サルチル酸	5.0 g

ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(15モル付加物)	1.0 g
修液	2.0 g
イオン交換樹脂精製水	39.5 g
合計	100.0 g

■ 1000g / n-ブチルアルコール2-ナフトール-6-スルホン酸のジナトリウム塩(酸性染料)

## 実施例35

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH4.1~4.4の粘稠な乳液状の染毛剤組成物を調整した。得られた染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性の紫褐色に染毛することができた。

## 組成割合

法定色素紫色401号	0.5 g
法定色素橙色402号	0.5 g
ベンジルアルコール	10.0 g
n-ブチルアルコール	5.0 g
ピロガロール	10.0 g

レゾルシン	5.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.0 g
グリセリン	2.0 g
ポリオキシエチレングリコール セチルアルコールエーテル(15 モル付加物)	1.0 g
リンゴ酸	0.1 g
イオン交換樹脂精製水	46.9 g
合 計	100.0 g

## 実施例36

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH3.1~3.3の透明ペースト状の染毛剤組成物を調整した。得られた染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性の橙色に染毛することができた。

## 組成割合

法定色素橙色402号	1.0 g
ローブチルアルコール	10.0 g
イソプロピルアルコール	5.0 g
ピロカタコール	5.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.5 g

セチルアルコールエーテル(15 モル付加物)	1.0 g
クエン酸	2.0 g
イオン交換樹脂精製水	54.0 g
合 計	100.0 g

■10009-0-カルボキシルフェニル  
6-ジエチルアミノ-3-エチル  
イミノ-3-イソキサント  
の3-エトクロリド(塩基性染料)

## 実施例38

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH2.7~2.9の乳液状の染毛剤組成物を調整した。その染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性の黒色に染色することができた。

## 組成割合

1:2型合金染料(ラナフ ースト ブラックBGL)■1	1.0 g
ベンジルアルコール	10.0 g
レゾルシン	5.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.0 g

1,3-ブチレングリコール	10.0 g
ポリオキシエチレングリコール セチルアルコールエーテル(15 モル付加物)	1.0 g
乳酸	2.0 g
イオン交換樹脂精製水	64.5 g
合 計	100.0 g

## 実施例37

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH2.1~2.3の粘稠な乳液状の染毛剤組成物を調整した。その染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性の赤桃色に染毛することができた。

## 組成割合

法定色素213号■1	1.0 g
ローブチルアルコール	5.0 g
イソプロピルアルコール	1.0 g
ヒドロキノン	5.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.0 g
グリセリン	30.0 g
ポリオキシエチレングリコール	

グリセリン	30.0 g
ポリオキシエチレングリコール セチルアルコールエーテル(15 モル付加物)	1.0 g
酒石酸	1.0 g
イオン交換樹脂精製水	51.0 g
合 計	100.0 g

■10001:2型金属錯塩染料(三井東圧化学社商品名)

## 実施例39

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例21の方法に準じてPH2.7~2.9の乳液状の染毛剤組成物を調整した。その染毛剤組成物は山羊白毛を耐洗淨堅牢性の暗赤桃色に染毛することができた。

## 組成割合

反応性染料(レマゾール リル レフドBB)■1	1.0 g
ベンジルアルコール	10.0 g
レゾルシン	5.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.0 g
グリセリン	30.0 g

ポリオキシエチレングリコール セチルアルコールエーテル(15 モル付加物)	1.0 g
酒石酸	1.0 g
イオン交換樹脂精製水	51.0 g
合計	100.0 g

※ / ... ビニルスルホン型の反応基をもつ反  
応性染料(ヘキスト社商品名)

## 実施例40

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例  
21の方法に準じてPH2.7~2.9の乳液状  
の染毛剤組成物を調製した。その染毛剤組成  
物は山羊白毛を対洗淨率半性の桃色に染毛す  
ることができた。

## 組成割合

反応性染料(スミフイックサブ ラ スカーレット2GF)※1	1.0 g
n-ブチルアルコール	8.0 g
イソプロピルアルコール	3.0 g
レゾルシン	10.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.5 g

セチルアルコール	2.0 g
ベンジルアルコール	10.0 g
n-ブチルアルコール	2.0 g
イソプロピルアルコール	1.0 g
ピロカテコール	5.0 g
ヒドロキシエチルセルロース	1.0 g
1,3-ブチレングリコール	5.0 g
グリセリン	10.0 g
ポリオキシエチレングリコール セチルアルコールエーテル(15 モル付加物)	3.0 g
稀酸	1.0 g
イオン交換樹脂精製水	57.0 g
合計	100.0 g

1,3-ブチレングリコール	10.0 g
グリセリン	10.0 g
ポリオキシエチレングリコール セチルアルコールエーテル(15 モル付加物)	1.0 g
リン酸	0.15 g
イオン交換樹脂精製水	55.35 g
合計	100.0 g

※ / ... ビニルスルホン基及びクロロトリア  
ジニル基をもつ反応性染料(住友化  
学社商品名)

## 実施例41

下表に示す組成割合の配合を用い、実施例  
21の方法に準じてPH1.4~1.6の粘稠な  
乳液状の染毛剤組成物を調製した。その染毛  
剤組成物は山羊白毛を対洗淨率半性の紫青色  
に染毛することができた。

## 組成割合

法定色素紫色401号	0.7 g
法定色素黒色401号	0.3 g
流動パラフィン	2.0 g